

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 20 212 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 20 212.8
㉑ Anmeldetag: 14. 5. 97
㉒ Offenlegungstag: 4. 12. 97

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 J 20/26
C 08 L 33/02
C 08 L 33/08
C 08 L 33/10
C 09 K 3/32
// H01B 7/28, G02B
6/44

DE 197 20 212 A 1

③① Unionspriorität:

8-144982 14.05.96 JP

⑦① Anmelder:

Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, JP

⑦④ Vertreter:

Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑦② Erfinder:

Sumiya, Takashi, Otsu, Shiga, JP; Koike, Masami,
Hirakata, Osaka, JP; Nomoto, Mihoko, Kyoto, JP

⑤④ Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material

⑤⑦ Ein wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material, umfassend ein wasserabsorbierendes Harz (A), abgeleitet von Monomereinheiten, umfassend 40 bis 99 Gew.-% Hydroxyalkyl(meth)acrylat und 1 bis 60 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder ein Alkalimetallsalz davon und 0,00001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eines Vernetzungsmittels, ist offenbart. Die vorliegende Erfindung kann ein wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material bereitstellen, das nicht leicht dem Einfluß von Salzen unterliegt und sich nicht im Absorptionsvermögen verschlechtert, sogar wenn die Metallionenkonzentration der Salzlösung erhöht wird, und ausgezeichnete Stabilität aufweist, sogar wenn es unter Bedingungen gelagert wird, bei denen Radikale erzeugt werden, zum Beispiel wenn es mit Licht bestrahlt oder erhitzt wird.

DE 197 20 212 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material, umfassend ein wasserabsorbierendes Harz, das ausgezeichnet in der Stabilität ist und Salzbeständigkeit aufweist. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material, das ein wasserabsorbierendes Harz umfaßt, abgeleitet von Monomereinheiten, die hydroxylgruppenhaltiges wasserlösliches Mono-(meth)acrylat, (Meth)acrylsäure und/oder ein Alkalimetallsalz davon und Vernetzungsmittel in festgelegten Verhältnissen als wesentliche Bestandteile umfassen. Dabei bezeichnet der Begriff "(Meth)acryl-", "Acryl-" und/oder "Methacryl-". Das gleiche gilt nachstehend.

Bis jetzt wurden wasserabsorbierende Harze in einem weiten Bereich in Hygieneartikeln, wie Monatshygiene und Papierwindeln, in wasserzurückhaltenden Substanzen für Erde und dgl. verwendet. Wasserunlösliche vernetzte Polymere sind als solche als wasserabsorbierende Harze bekannt. Beispiele der vorstehend erwähnten wasserabsorbierenden Harze schließen vernetzte Polyacrylsäuresalze, Polyacrylsäuresalze des selbstvernetzenden Typs und vernetzte Copolymere von mit Stärke gepfropften Acrylsäuresalzen ein.

Solche acrylischen wasserabsorbierenden Harze sind stark absorbierend für Lösungen mit relativ geringer Konzentration an Ionen, zum Beispiel Wasser oder Urin, aber das Absorptionsvermögen ist viel geringer für eine wäßrige Lösung, die eine hohe Konzentration an Metallionen enthält, zum Beispiel Meerwasser oder eine Zementaufschlämmung, die eine große Menge an Calciumionen enthält. Außerdem tritt bei Verwendung eines acrylischen wasserabsorbierenden Harzes in Form eines Hydrogels, unter Bedingungen, bei denen freie Radikale im Molekül erzeugt werden, zum Beispiel durch Aussetzen an Licht oder Halten auf hoher Temperatur über eine lange Zeit, eine Spaltung der Hauptkette des Polymers durch die Radikale auf. Als Ergebnis verschlechtert sich die Gelelastizität beträchtlich. Außerdem können die Acrylharze die Form eines Gels nicht beibehalten.

Als wasserabsorbierendes Harz, das das Absorptionsvermögen einer Metallionen enthaltenden wäßrigen Lösung, zum Beispiel Meerwasser oder Zementaufschlämmung, erhöht, wurden folgende Beispiele (1) bis (3) vorgeschlagen:

(1) Ein vernetztes Polymer aus Sulfonsäuremonomer (Salz) oder vernetztes Copolymer aus Sulfonsäuremonomer (Salz) mit Acrylsäure (Salz) (offenbart in der japanischen offengelegten Patentanmeldung Tokkai Sho Nr. 56-161412, Tokkai Hei Nr. 61-36309 usw.). Hier bezeichnet das "Sulfonsäuremonomer (Salz)" ein Sulfonsäuremonomer und/oder Sulfonsäuresalzmonomer und "Acrylsäure (Salz)" bezeichnet Acrylsäure und/oder Acrylsäuresalz. Ähnliche Ausdrücke werden nachstehend verwendet.

(2) Ein vernetztes Copolymer aus Acrylsäuresalz und Poly(vinylalkohol) (PVA) (offenbart in der japanischen offengelegten Patentanmeldung Tokkai Sho Nr. 53-104691).

(3) Ein vernetztes Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure (Salz) (offenbart in der japanischen offengelegten Patentanmeldung Tokkai Hei Nr. 4-45859).

Jedoch ist vorstehend in (1) der Dissoziationsgrad von Sulfonsäure höher als der der Carbonsäure. Daher weist das Polymer von vorstehend (1) ein relativ hohes Absorptionsvermögen einer wäßrigen Lösung, die ein monofunktionelles Metallsalz enthält, zum Beispiel Meerwasser, auf, aber in einer wäßrigen Lösung, die ein mehrwertiges Metallion enthält, zum Beispiel in einer Zementaufschlämmung, die eine große Menge mehrwertiges Metall, wie Calciumionen, enthält, tritt eine Vernetzung durch das mehrwertige Metall auf, so daß sich das Absorptionsvermögen verschlechtert.

Außerdem copolymerisiert im allgemeinen das Polymer von vorstehend (1) hauptsächlich mit Sulfonsäuremonomer. Jedoch polymerisiert dieses Sulfonsäuremonomer nicht ausreichend leicht, kann nicht leicht das Molekulargewicht des Polymers erhöhen und die Gelelastizität des entstehenden Polymers ist nicht ausgezeichnet. Außerdem ist der Marktpreis eines solchen Sulfonsäuremonomers hoch, und so ist diese Art von Polymer unwirtschaftlich.

Vorstehend in (2) ist PVA, das ein Copolymerisationsbestandteil ist, eine hydrophile nichtionische Verbindung. Wenn das Copolymerisationsverhältnis von PVA erhöht wird, wird das Absorptionsvermögen in Gegenwart einer großen Menge an mehrwertigem Metallsalz, wie Calcium, relativ erhöht. Das vernetzende Copolymer aus PVA-Acrylsäure (Salz) wird im allgemeinen durch Copolymerisation von Acrylat, Essigsäurevinylester und hydrophoben Vernetzungsmittel und dann Verseifen mit alkoholischer Base hergestellt. Daher kann das Molekulargewicht des vernetzenden Copolymers nicht leicht erhöht werden, und die Gelfestigkeit des Polymers in einer Lösung von Metallsalz ist schwach, verglichen mit einem durch die allgemeine wäßrige Lösungspolymerisation hergestellten Polymer.

Außerdem muß während der Verseifung der Überschuß an Base oder als Nebenprodukt gebildetem Natriumacetat oder Methanol durch Waschen entfernt werden, was das Verfahren kompliziert macht.

Vorstehend in (3) ist, da acrylisches Amid eine hydrophile nichtionische Verbindung ist und die Polymerisationsneigung des Monomers ausgezeichnet ist, das Absorptionsvermögen einer wäßrigen Lösung von Metallsalz, die eine große Menge an mehrwertigem Metall enthält, und die Gelfestigkeit des Polymers relativ gut, verglichen mit dem vorstehend in (1) und (2) beschriebenen Verfahren. Jedoch wird bei Vorhandensein einer großen Menge an Base, zum Beispiel in einer Zementzusammensetzung, das acrylische Amid hydrolysiert und Ammoniakgas erzeugt. Folglich verschlechtert sich die Handhabungsumgebung oder die geformte Zementzusammensetzung emittiert Ammoniakgeruch.

Außerdem werden vorstehend in (1) und (3) allgemein ein Sulfonsäuremonomer oder (Meth)acrylsäuremonomer durch das Verfahren der wäßrigen Lösungspolymerisation oder Umkehrphasensuspensionspolymerisation nach Neutralisation polymerisiert. Beispiele der in (1) und (3) verwendeten Vernetzungsmittel schließen im allgemeinen wasserlösliche Vernetzungsmittel mit Amidgruppen oder Estergruppen im Molekül, zum Beispiel

N,N'-Methylenbisacrylamid oder Trimethylolpropantriacrylat, und ein Vernetzungsmittel, das durch Vernetzungsreaktion Estergruppen erzeugt, zum Beispiel Ethylenglycoldiglycidylether, ein. Folglich sind in einer stark basischen Lösung, wie Zementaufschlämmung, Amidgruppen und Estergruppen in einem Vernetzungsmittel hydrolysierend, so daß sich die Gelelastizität des Polymers beträchtlich verschlechtert.

Somit ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die vorstehend erwähnten Probleme gemäß (1) bis (3) zu überwinden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein wasserabsorbierendes Harz, das von Monomereinheiten in einem festgelegten Verhältnis abgeleitet ist, das hydroxylgruppenhaltiges wasserlösliches Mono-(Meth)acrylat und (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) umfaßt. Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Harz weist hohes Absorptionsvermögen einer wäßrigen Lösung mit großen Mengen an mehrwertigem Metall, zum Beispiel einer Zementaufschlämmung auf, weist hohe Gelelastizität des Polymers auf und zeigt ausgezeichnete Gelstabilität an Licht. Außerdem wurde auch festgestellt, daß, wenn das erfindungsgemäße Harz eine Struktur mit Beständigkeit gegen basische Hydrolyse aufweist, die Gelstabilität ausgezeichnet ist, wenn es unter basischen Bedingungen hoher Temperatur ausgesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung stellt demnach ein wasserabsorbierendes und/oder wasserzurückhaltendes Material bereit, das ein wasserabsorbierendes Polymer (A) umfaßt, abgeleitet von Monomereinheiten, umfassend 40 bis 99 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono-(meth)acrylats (a) und 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomers, ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäurealkalimetallsalz und Methacrylsäurealkalimetallsalz (b) (nachstehend wird "(Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b)" verwendet); 0,00001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eines Vernetzungsmittels (c) und gegebenenfalls nicht mehr als 10 Gew.-% eines anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomers (d). Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung ein wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material, das das wasserabsorbierende Harz (A) mit einer hydrolysebeständigen Vernetzungsstruktur umfaßt.

In der vorliegenden Erfindung muß das hydroxylgruppenhaltige wasserlösliche Mono-(meth)acrylat (a) nur eine Hydroxylgruppe im Molekül aufweisen und ist wasserlösliches Mono-(meth)acrylat. Beispiele solcher wasserlöslicher Mono-(meth)acrylate schließen Hydroxyalkylmono-(meth)acrylat, das 2 bis 4 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthält, Mono-(meth)acrylat von Polyalkylenglycol (das 2 oder 3 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthält; Polymerisationsgrad: 2 bis 20 oder höher), wie Mono-(meth)acrylat von Polyethylenglycol (Polymerisationsgrad: 2 bis 20), Mono-(meth)acrylat von Polypropylenglycol (Polymerisationsgrad 2 bis 10), sowie Mono-(meth)alkylether des entsprechenden Polyalkylenglycols ein.

Unter vorstehenden sind Hydroxyalkyl(meth)acrylat, das 2 bis 3 Kohlenstoffatome im Alkylrest enthält, und Mono(meth)acrylate von Polyethylenglycol (Polymerisationsgrad: 2 bis 20) bevorzugt. Bestimmte Beispiele des bevorzugten Hydroxyalkyl(meth)acrylats schließen β -Hydroxyethyl(meth)acrylat, β -Hydroxypropyl(meth)acrylat, γ -Hydroxypropyl(meth)acrylat und Mono(meth)acrylate von Polyethylenglycol (Polymerisationsgrad: 2 bis 20) ein.

Das Copolymerisationsverhältnis des hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono(meth)acrylats (a) beträgt im allgemeinen 40 bis 99 Gew.-%, stärker bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%. Es ist nicht bevorzugt, wenn das Copolymerisationsverhältnis des hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono(meth)acrylats geringer als 40 Gew.-% ist, da sich das Absorptionsvermögen von wäßrigen Salzlösungen verschlechtern kann. Es ist auch nicht bevorzugt, daß das Copolymerisationsverhältnis des hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono(meth)acrylats mehr als 99 Gew.-% beträgt, da sich das Absorptionsverhältnis verschlechtern kann.

In der vorliegenden Erfindung schließen Beispiele der für die Copolymerisation verwendeten (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b) (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäurealkalimetallsalze, wie Na- oder K-Salze, ein.

Im allgemeinen beträgt der Neutralisationsgrad der Einheit (b) im wasserabsorbierenden Harz (A) 40 bis 100 mol.-%, stärker bevorzugt 60 bis 100 mol.-%. Bevorzugt wird der Neutralisationsgrad auf 40 mol.-% oder mehr eingestellt, da die (Meth)acrylsäuresalze ausreichend dissoziieren und ein hohes Absorptionsvermögen und hohes Absorptionsverhältnis erhalten werden können.

Im allgemeinen kann die Neutralisation von (Meth)acrylsäure durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid (zum Beispiel Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Lithiumhydroxid) durchgeführt werden.

Die Neutralisation von (Meth)acrylsäure wird am Monomer vor der Polymerisation oder durch Zugabe von Alkalimetallsalzen zum Hydrogel nach der Polymerisation durchgeführt. Jedoch weist, wenn das nachstehend erwähnte hydrolysebeständige Allylethernetzungsmittel, das keine Amidgruppe oder Estergruppe enthält, als Vernetzungsmittel (c) verwendet wird, das Vernetzungsmittel geringe Hydrophilie auf. Daher ist bevorzugt, die Polymerisation vor der Neutralisation durchzuführen, da das Vernetzungsmittel dann homogen gelöst werden kann.

In der vorliegenden Erfindung beträgt das Copolymerisationsverhältnis von (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b) üblicherweise 1 bis 60 Gew.-%, stärker bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%. Wenn das Verhältnis von (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b) geringer als 1 Gew.-% ist, kann das Absorptionsverhältnis des wasserabsorbierenden oder wasserzurückhaltenden Materials abnehmen.

Andererseits ist, wenn das Copolymerisationsverhältnis von (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) größer als 60 Gew.-% ist, das Copolymerisationsverhältnis von hydroxylgruppenhaltigem wasserlöslichem Mono-(meth)acrylat (a) verschlechtert, so daß das Absorptionsvermögen einer wäßrigen Lösung von Salz sich verschlechtern kann.

Bei der vorliegenden Erfindung können, wenn das hydroxylgruppenhaltige wasserlösliche Mono-(meth)acrylat (a) und (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b) copolymerisiert werden, gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomers (d) miteinander copolymerisiert werden.

Ein solches wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Monomer muß nur ein wasserlösliches ethylenisch ungesättigtes Monomer sein, das mit hydroxylgruppenhaltigem wasserlöslichem Mono(meth)acrylat und

(Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) copolymerisierbar ist. Beispiele solcher wasserlöslicher ethylenisch ungesättigter Monomere schließen Acrylamid, Sulfoalkyl(meth)acrylat oder ein Alkalimetallsalz davon, 2-Acrylamid-2-methylpropan sulfonsäure und ein Alkalimetallsalz davon, Styrolsulfonsäure und ein Alkalimetallsalz davon, Maleinsäure oder Itaconsäure ein. Außerdem können zwei oder mehrere Arten dieser wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Einheiten in Kombination in einem festgelegten Bereich der Menge verwendet werden.

In der vorliegenden Erfindung wird zum Erhalt des wasserabsorbierenden Harzes (A), das ausgezeichnete Salzbeständigkeit aufweist, das Vernetzungsmittel (c) verwendet. Beispiele des Vernetzungsmittels (c) schließen ein radikalcopolymerisierbares Vernetzungsmittel mit zwei oder mehreren Doppelbindungen im Molekül (c1) und ein reaktives Vernetzungsmittel mit zwei oder mehreren funktionellen Gruppen, die mit einer Hydroxylgruppe und/oder Carboxylgruppe (c2) reagieren, ein.

Wenn (c1) verwendet wird, wird (c1) während der Polymerisation zugegeben und in Gegenwart eines hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono(meth)acrylats (a), (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b) und gegebenenfalls eines anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomers (d) copolymerisiert.

Wenn (c2) verwendet wird, wird (c2) während und/oder nach der Polymerisation zugegeben und falls erforderlich das Vernetzen unter Erhitzen durchgeführt.

Das polymerisierbare Vernetzungsmittel (c1) muß nur zwei oder mehr Doppelbindungen im Molekül aufweisen und kann mit einem hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono(meth)acrylat (a), (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b) und einem anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomer (d), das gegebenenfalls zugegeben wird, copolymerisiert werden.

Bestimmte Beispiele von (c1) schließen N,N'-Methylenbisacrylamid, Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Trimethylolpropan di- oder -tri(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat, Glycerindiallylether, Glycerintriallylether, Trimethylolpropan diallylether, Trimethylolpropan triallylether, Pentaerythritdiallylether, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrittetraallylether und Triallyloxyethan ein.

Zusätzlich enthalten die handelsüblichen Produkte von wasserlöslichem hydroxylgruppenhaltigem Mono(meth)acrylat (a) üblicherweise etwa 0,05 bis 1,0 Gew.-% Di(meth)acrylatmonomer, das ein Vernetzungsbestandteil ist. Das gilt genauso für die Copolymerisation des Bestandteils (c1), so daß das Vernetzungsmittel abhängig vom Gehalt des Di(meth)acrylatbestandteils nicht zugegeben werden muß.

Diese radikalpolymerisierbaren Vernetzungsmittel (c1) können allein verwendet werden oder zwei oder mehrere Arten von Vernetzungsmitteln können in einer Menge im festgelegten Bereich verwendet werden.

Beispiele des reaktiven Vernetzungsmittels (c2) mit zwei oder mehr funktionellen Gruppen, die mit Hydroxylgruppen und/oder Carboxylgruppen reagieren, schließen eine mehrwertige Glycidylverbindung, z. B. Ethylenglycoldiglycidylether, eine mehrwertige Isocyanatverbindung, z. B. Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanate (MDI) und eine mehrwertige Aminverbindung, z. B. Ethylendiamin, ein. Diese reaktiven Vernetzungsmittel können allein verwendet werden, oder zwei oder mehrere Arten von Vernetzungsmitteln können in einer Kombination in einem festgelegten Verhältnis verwendet werden. Außerdem können diese reaktiven Mittel in einer Kombination mit den polymerisierbaren Vernetzungsmitteln (c1) verwendet werden.

Unter diesen polymerisierbaren Vernetzungsmitteln (c1) und reaktiven Vernetzungsmitteln (c2) sind Vernetzungsmittel bevorzugt, die eine hydrolysebeständige Vernetzungsstruktur ergeben, um die Gelstabilität und Hydrolysebeständigkeit unter alkalischen Bedingungen oder sogar bei hoher Temperatur zu verbessern. Solche Vernetzungsmittel schließen zum Beispiel Vernetzungsmittel ein, die weder eine Amidgruppe noch eine Estergruppe aufweisen und durch die Vernetzungsreaktion weder eine Amidgruppe noch eine Estergruppe bilden.

Bestimmte Beispiele schließen mehrwertige Allylether, wie Glycerindiallylether, Glycerintriallylether, Trimethylolpropan diallylether, Trimethylolpropan triallylether, Pentaerythritdiallylether, Pentaerythrittriallylether, Pentaerythrittetraallylether und Triallyloxyethan ein.

Die Menge des Vernetzungsmittels (c) variiert abhängig von dem Absorptionsvermögen, der Gelelastizität des erforderlichen wasserabsorbierenden Harzes (A) und der Art des Vernetzungsmittels, liegt aber im allgemeinen im Bereich von 0,00001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, stärker bevorzugt im Bereich von 0,0001 bis 1 Gew.-%. Wenn die Menge geringer als 0,00001 Gew.-% ist, kann die Gelelastizität zu gering sein. Andererseits kann, wenn die Menge größer als 3 Gew.-% ist, die Vernetzungsdichte zu stark ansteigen und dabei kann das Absorptionsvermögen verschlechtert werden.

Wie vorstehend erwähnt, enthält das im Handel erhältliche Monomer des hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono(meth)acrylats (a) im allgemeinen 0,05 bis 1,0 Gew.-% Di(meth)acrylatmonomere, die Vernetzungsbestandteile sind. Jedoch kann, wenn der Gehalt an Di(meth)acrylatmonomeren zu hoch ist, sich die Vernetzungsdichte zu stark erhöhen und sich dabei das Absorptionsvermögen verschlechtern oder das hydrolysebeständige Vernetzungsmittel kann nicht verwendet werden.

Daher beträgt der Gehalt an Di(meth)acrylatmonomeren in (a), das bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, im allgemeinen nicht mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 0,2 Gew.-%, stärker bevorzugt nicht mehr als 0,1 Gew.-%. Vorzugsweise wird der Gehalt an Di(meth)acrylatmonomer auf nicht mehr als 0,5 Gew.-% eingestellt, da der Vernetzungsgrad des wasserabsorbierenden Harzes zu hoch ist und das Absorptionsvermögen sich verschlechtert, obwohl er von den gewünschten Verwendungen abhängt. Außerdem neigt in den Di(meth)acrylatmonomerbestandteilen der Esteranteil zum Hydrolysieren und die Vernetzungsstruktur unter basischen Bedingungen, zum Beispiel in einer Zementzusammensetzung, zum Aufbrechen, was die Stabilität des absorbierenden Harzes verschlechtern kann.

Das Verfahren zur Verringerung des Gehalts an Di(meth)acrylatmonomeren in (a) kann jedes Verfahren zur Verringerung des Gehalts an Di(meth)acrylatmonomeren in (a) unter den festgelegten Gehalt sein. Beispiele der vorstehend erwähnten Verfahren schließen ein Verfahren der Verwendung eines Monomers mit hohem Raffinationsgrad durch Destillieren und das Verfahren der Verminderung des Gehalts an Di(meth)acrylatbestandteilen

im Monomer durch Zugabe von Wasser und organischem Lösungsmittel (z. B. Hexan, Toluol oder Fettsäureester) und Extrahieren der Di(meth)acrylatmonomere auf die Seite der organischen Lösungsmittelschicht ein.

Als Verfahren der Copolymerisation in Gegenwart von hydroxylgruppenhaltigem wasserlöslichem Mono(meth)acrylat (a), (Meth)acrylsäure (Alkalimetallsalz) (b), polymerisierbarem Vernetzungsmittel (c1) und gegebenenfalls einem anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomer (d) kann ein herkömmliches allgemein bekanntes Verfahren verwendet werden. Beispiele solch herkömmlicher Copolymerisationsverfahren schließen die Polymerisation unter Zugabe radikalpolymerisierbarer Initiatoren und Polymerisation durch Bestrahlung mit radioaktiven Strahlen, Ultraviolettstrahlen oder Elektronenstrahlen ein.

Beim Verfahren der Verwendung des Radikalpolymerisationsinitiators schließen Beispiele solcher Initiatoren Azoverbindungen, wie Azobiscyanovaleriansäure und 2,2'-Azobis(2-Amidinopropan)hydrochlorid, anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat und Natriumpersulfat, organische Peroxide, wie Di-tert-butylperoxid und Cumolhydroperoxid, und Redoxinitiatoren, die eine Kombination eines Reduktionsmittels, wie Alkalimetallsulfit oder Alkalimetallhydrogensulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumhydrogensulfit und L-Ascorbinsäure, und ein Peroxid, wie Alkalimetallpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, umfassen und eine Kombination von zwei oder mehreren ein.

Das Verfahren der Polymerisation in Gegenwart eines solchen Initiators ist nicht besonders beschränkt. Zum Beispiel kann die Polymerisationstemperatur abhängig von den Arten von Initiatoren variiert werden, liegt aber im allgemeinen im Bereich von -10°C bis 100°C . Eine stärker bevorzugte Temperatur zur Erhöhung des Molekulargewichts liegt im Bereich von -10°C bis 80°C .

Die Menge des Initiators ist nicht besonders beschränkt, vorzugsweise liegt aber die Menge im Bereich von 0,000001 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomers. Stärker bevorzugt liegt sie im Bereich von 0,000001 bis 0,5 Gew.-%.

Als Lösungsmittel während der Polymerisation wird ein Lösungsmittel mit geringer Kettenübertragung, das heißt im allgemeinen Wasser, verwendet, wobei eine wäßrige Lösungspolymerisation durchgeführt wird. Jedoch kann eine sogenannte Umkehrphasen-Suspensionspolymerisation vorzugsweise verwendet werden. Bei der Umkehrphasen-Suspensionspolymerisation wird eine wäßrige Lösung von Monomer im hydrophoben Lösungsmittel (zum Beispiel Hexan, Toluol oder Xylol) in Gegenwart eines Dispergiermittels, falls erforderlich, dispergiert oder suspendiert.

In der vorliegenden Erfindung wird das wasserabsorbierende Harz (A) gegebenenfalls durch Trocknen des durch Polymerisation erhaltenen Hydrogels erhalten. Als Trocknungsverfahren kann ein herkömmliches allgemein bekanntes Verfahren verwendet werden. Bei einem durch wäßrige Lösungspolymerisation erhaltenen Polymer schließen die Trocknungsverfahren Luftdurchdringungstrocknen oder Durchlufttrocknen (z. B. Trocknen des Bandtyps) oder Ventilationstrocknen (z. B. Luftzirkulationstrocknen) und Kontaktstrocknen (z. B. Trocknen im Trommeltrockner) ein, die nach Pulverisieren des erhaltenen Hydrogels durchgeführt werden. Bei einem durch Umkehrphasen-Suspensionspolymerisation erhaltenen Polymer schließen die Trocknungsverfahren Druckverminderungstrocknen oder Ventilationstrocknen, die nach einer Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt werden, ein.

Das Trocknen des Hydrogels wird im allgemeinen bei nicht mehr als 150°C , stärker bevorzugt nicht mehr als 130°C , durchgeführt. Wenn das Hydrogel für einen langen Zeitraum bei mehr als 150°C getrocknet wird, geht das Vernetzen der Hydroxylgruppe und Carbonsäuregruppen in großem Maße in dem Stadium, wenn Wasser ausgetrocknet wird, vonstatten. So verschlechtert sich das Absorptionsvermögen gelegentlich.

Bei der vorliegenden Erfindung wird das getrocknete Polymer nach Bedarf pulverisiert, wobei eine festgelegte Teilchengröße erhalten wird. Als Pulverisationsverfahren kann ein üblicherweise allgemein bekanntes Verfahren verwendet werden. Beispiele des Pulverisationsverfahrens schließen die Verwendung eines Schlagpulverisators (wie Nadelmühle, Schneidmühle, Pulpenzerkleinerer oder Zentrifugalmühle) und einen Luftpulverisator (wie Strahlmühle) ein.

Die Teilchengröße des pulverisierten Produkts variiert abhängig von den gewünschten Verwendungen, aber zur Verbesserung der Beibehaltung der Form der Extrusion einer Zementzusammensetzung liegt die Teilchengröße üblicherweise im Bereich von 1 bis $1000\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt im Bereich von 1 bis $500\text{ }\mu\text{m}$. Andererseits liegt, wenn das pulverisierte Produkt in Kautschuk als versiegelnde Materialien für eine wäßrige Lösung, die eine Zementlösung für Tiefbau enthält, gemischt wird, die Teilchengröße des pulverisierten Produkts üblicherweise im Bereich von 0,1 bis $100\text{ }\mu\text{m}$, stärker bevorzugt im Bereich von 0,5 bis $50\text{ }\mu\text{m}$.

In der vorliegenden Erfindung kann zur Erhöhung des Wasserabsorptionsverhältnisses und Verhinderung, daß das größeingestellte wasserabsorbierende Harz bei Absorption von Wasser Klumpen bildet, das größeingestellte wasserabsorbierende Harz, das durch Zugabe der vorstehend erwähnten reaktiven Vernetzungsmittel (c2) und Erhitzen davon oberflächenvernetzt ist, gegebenenfalls als absorbierendes Harz (A) verwendet werden.

Die Temperatur der Oberflächenvernetzung beträgt im allgemeinen nicht mehr als 150°C . Vorzugsweise beträgt die Vernetzungstemperatur nicht mehr als 150°C , da eine extreme Erhöhung des Vernetzungsgrades durch eine Reaktion zwischen der Hydroxylgruppe und Carbonsäuregruppe im Harz und Abnahme des Absorptionsvermögens verhindert werden kann.

Die Erhitzungsvorrichtung zur Durchführung der Oberflächenvernetzung kann jede Vorrichtung zum homogenen Erhitzen von Teilchen sein. Beispiele solcher Erhitzungsvorrichtungen schließen einen Heißlufttrockner, einen Rotationstrockner, einen Paddeltrockner, einen Rotationsscheibentrockner, einen Fließbettrockner, einen Trockner des Bandtyps, einen Trockner des Nauta-Typs und einen Infrarottrockner ein.

Das vorstehend erwähnte wasserabsorbierende Harz (A) ist das wasserabsorbierende Harz, das im wesentlichen wasserunlöslich, ausgezeichnet in der Stabilität und salzbeständig ist. Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde ein wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material bereitgestellt, das nicht leicht den Einflüssen von Salzen unterliegt und hohes Absorptionsvermögen sogar gegenüber einer hochkonzentrierten

Salzlösung aufweist, die eine hohe Konzentration an Metallionen enthält. Ein erfindungsgemäßes wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material zeigt Verbesserungen sogar gegenüber mehrwertige Metallionen enthaltenden wäßrigen Lösungen. Außerdem zeigt das wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material der vorliegenden Erfindung ausgezeichnete Stabilität, sogar wenn das Hydrogel unter Bedingungen
5 gelagert wird, bei denen Radikale erzeugt werden, zum Beispiel, das Hydrogel mit Licht bestrahlt oder erhitzt wird.

Die Gelfestigkeit und das Wasserabsorptionsvermögen der vorstehend erwähnten wasserabsorbierenden Harze kann abhängig vom Zweck der Verwendung eingestellt werden. Jedoch beträgt das Absorptionsvermögen einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid im allgemeinen nicht weniger als 10mal die des
10 wasserabsorbierenden Harzes und die Elastizität des mit Wasser gequollenen Gels, das die 10 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Calciumchlorid absorbiert, beträgt nicht weniger als 5000 N/m². Stärker bevorzugt beträgt das Absorptionsvermögen nicht weniger als 15mal das des wasserabsorbierenden Harzes und die Gelelastizität des mit Wasser gequollenen Gels nicht weniger als 8000 N/m².

Die wasserabsorbierenden Harze (A) der vorliegenden Erfindung können zum Absorbieren oder Zurückhalten verschiedener wäßriger Flüssigkeiten verwendet werden. Beispiele geeigneter wäßriger Flüssigkeiten schließen Wasser (einschließlich weichem Wasser und hartem Wasser); wäßrige Flüssigkeiten mit relativ geringem
15 Ionengehalt, zum Beispiel Körperflüssigkeiten (Körperexsudate, wie Urin, Menstruationsblutung und Wundexsudate); und wäßrige Flüssigkeiten, die eine größere Menge an Metallionen enthalten, zum Beispiel Meerwasser und andere Salzwasser, ein.

Die wasserabsorbierenden Harze (A) der vorliegenden Erfindung sind insbesondere zum Absorbieren oder Zurückhalten wäßriger Dispersionen geeignet, die mehrwertige Metallionen [Ionen von Erdalkalimetallen, wie Calcium und Magnesium, Zink, Eisen, Zinn, Blei, Kupfer und anderen Übergangs- oder Schwermetallen] enthalten, insbesondere Zementaufschlämmung mit hohem Gehalt an Calciumionen (zum Beispiel 0,01 Gew.-% bis
20 40 Gew.-% oder mehr).

Bei der Zugabe des wasserabsorbierenden Harzes (A) zur Zementaufschlämmung kann die Menge in einem weiten Bereich gemäß Zweck, Anwendungen und Anforderungen dafür variieren. Das vorstehend erwähnte Harz (A) kann in einer Menge von üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das feste Gewicht des in der Aufschlämmung enthaltenen Zements, verwendet werden.

Daher wird, wenn das wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material, das das wasserabsorbierende Harz (A) der vorliegenden Erfindung umfaßt, zu einer Zementaufschlämmung gegeben wird, die zum
30 Extrusionsformen, wie als Material für Zementaußenwände, verwendet wird, wenn zu großer Druck während des Extrusionsformen angelegt wird, das Gel nicht gebrochen oder erzeugt kein Wasser. So kann die Viskosität des geformten Zementaufschlämmungsprodukts erhöht oder die Form des Formkörpers beibehalten werden.

Außerdem zersetzt sich, wenn das wasserabsorbierende Harz (A) hydrolysebeständige Vernetzungsstruktur aufweist, wenn es alkalischen Bedingungen bei hoher Temperatur ausgesetzt wird, das Gel nicht. Folglich kann
35 die Form des Formkörpers für langen Zeitraum nach der Extrusion aufrechterhalten werden.

Wenn das wasserabsorbierende Harz (A) zur Herstellung eines wasserquellenden Kautschuks durch Mischen mit einem Kautschuksubstrat, wie EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer), Chloroprenkautschuk, SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) oder dgl. mit dem wasserabsorbierenden Harz (A) verwendet wird, kann ein
40 salzbeständiges in Wasser quellbaren Kautschuk umfassendes Dichtungsmaterial, das hohes Absorptionsverhältnis, hohes Absorptionsvermögen aufweist, hergestellt werden, da das wasserabsorbierende Harz (A) durch Überwinden der Elastizität und durch Absorbieren einer Salzlösung quellen kann. Außerdem kann, da das Gel ausgezeichnet in der Stabilität in dem Zustand, in dem Wasser enthalten ist, ist, kann das Wiederzusammenziehen nach dem Quellen mit Wasser oder eine Verschlechterung der Leistung durch Verhindern von Wasserdurchdringen verhindert werden.

Das wasserabsorbierende Harz (A) kann zu einem Kautschuk oder kautschukähnlichen Grundmaterial in einer solchen Menge gegeben werden, daß eine Dichtungsmasse erhalten wird, die das vorstehend erwähnte Harz (A) in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 4 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das
Gewicht des vorstehend erwähnten Grundmaterials, enthält.

Außerdem kann das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material vorzugsweise in Anwendungen verwendet werden, die hohes Quellverhältnis, hohen Quelldruck, Haltbarkeit in Meerwasser erfordern, zum Beispiel Wasserdichtmaterial für eine am Meeresgrund zu verwendende optische Faser.

Außerdem ist die Stabilität unter Bestrahlung mit Licht im Hydrogelzustand äußerst gut. Daher kann das erfindungsgemäße wasserabsorbierende Harz für wasserzurückhaltende Materialien für Erde oder kaltes Isolationsmaterial, die dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt sind, verwendet werden.
55

Bei der vorliegenden Erfindung können die wasserabsorbierenden oder wasserzurückhaltenden Materialien in einem beliebigen Schritt der Herstellung des wasserabsorbierenden Harzes (A) mit Zusätzen, wie antiseptischen Mitteln, Trennmitteln für Formwerkzeuge, Desinfektionsmitteln, Antioxydationsmitteln, UV-Absorptionsmitteln, Farbstoffen, Duftstoffen und desodorierenden Stoffen, zugegeben werden.

Die vorliegende Erfindung wird weiter in bezug auf die nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele veranschaulicht. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht auf die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen veranschaulichten Ausführungsformen beschränkt.

Das wasserabsorbierende Harz wurde in bezug auf die folgenden Punkte (1) bis (4) beurteilt:

- (1) Absorptionsvermögen einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid;
- (2) Absorptionsvermögen von künstlichem Meerwasser;
- (3) Gelelastizität nach Absorbieren einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid und Gelstabilität nach Erhitzen; und

(4) Gelstabilität nach Bestrahlen mit Licht

Jeder Wert wird mit folgendem Verfahren berechnet. Nachstehend stellt, wenn nicht anders angegeben % Gew.-% dar.

(1) Absorptionsvermögen einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid (Q1):

2,0 g wasserabsorbierendes Harzpulver und 500 g einer 10 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid (pH-Wert = 10 bis 11) wurden in einen Einliterbehälter gegeben und mit einer Geschwindigkeit von 500 Upm für eine Stunde mit einem Rührer gerührt.

Nachdem der Rührer eines Röhrelements entfernt war, wurde die gesamte Lösung in ein JIS Standardsieb mit einer Maschenweite von 330 mesh (Größe des Maschenlochs: 50 µm, gesamter Durchmesser: 20 cm) gegeben. Den Überschuß an Calciumchloridlösung ließ man 30 Minuten ablaufen. Dann wurde der Überschuß an zwischen dem Sieb und dem wasserabsorbierenden Harz zurückgehaltener Calciumchloridlösung mit Löschpapier durch die Maschen des Siebs entfernt. Dann wurde das Gesamtgewicht des mit Wasser gequollenen wasserabsorbierenden Harzes und des Siebs gemessen. Das Absorptionsvermögen von 10%iger wäßriger Lösung von Calciumchlorid (Q1) wurde mit der nachstehend erwähnten Formel berechnet.

$Q1 = [(Gesamtgewicht \text{ eines mit Wasser gequollenen wasserabsorbierenden Harzes und Siebs}) - (Gewicht \text{ des Siebs})] / 2,0$

So ist das Absorptionsvermögen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid (Q1) das Gewicht (Einheit: g) einer 10%igen wäßrigen Calciumchloridlösung, die durch 1 g des wasserabsorbierenden Harzpulvers absorbiert wurde.

(2) Absorptionsvermögen von künstlichem Meerwasser (Q2):

2,0 g wasserabsorbierendes Harzpulver und 500 g künstliches Meerwasser ("Aquamarine", Produkt von YASHIMA YAKUHIN CO., LTD.) wurden in einen Einliterbehälter gegeben und eine Stunde unter Verwendung eines Rührers mit einer Geschwindigkeit von 500 Upm gerührt.

Nachdem ein Röhrelement des Rührers entfernt war, wurde die gesamte Lösung in ein JIS Standardsieb mit einer Maschenweite von 330 mesh (Größe des Maschenlochs: 50 µm, gesamter Durchmesser: 20 cm) gegeben. Den Überschuß an künstlichem Meerwasser ließ man 30 Minuten ablaufen.

Dann wurde der Überschuß an zwischen dem Sieb und dem wasserabsorbierenden Harz zurückgehaltenem künstlichem Meerwasser mit Löschpapier durch die Maschen des Siebs entfernt. Dann wurde das Gesamtgewicht des mit Wasser gequollenen wasserabsorbierenden Harzes und des Siebs gemessen. Das Absorptionsvermögen von künstlichem Meerwasser (Q2) wurde mit der nachstehend erwähnten Formel berechnet.

$Q2 = [(Gesamtgewicht \text{ eines mit Wasser gequollenen wasserabsorbierenden Harzes und Siebs}) - (Gewicht \text{ des Siebs})] / 2,0$

So ist das Absorptionsvermögen von künstlichem Meerwasser das Gewicht (Einheit: g) von durch 1 g des wasserabsorbierenden Harzpulvers absorbiertem künstlichem Meerwasser.

(3) Gelelastizität (E_0) und Stabilität des erhitzten Gels einer 10%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid: Wenn das Absorptionsvermögen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Calciumchlorid gemessen war, wurden 0,2 g des auf dem Sieb verbliebenen Hydrogels herausgenommen und auf eine Polytetrafluorethylenmeßplatte eines Fließmeßgeräts (Produkt von YAMADEN CO., LTD.), das mit einem Stempel Nr. 1 ausgestattet war, gegeben.

Der Stempel wurde gegen die Meßplatte mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/Sekunde geschoben und das Gel gleichmäßig auf die Meßplatte gedrückt, bis eine Last von 10 g auf dem Stempel angelegt war, und der Abstand (H_0) (cm) zwischen dem Stempel und der Meßplatte unter 10 g Last gemessen.

Die Last am Stempel wurde auf 50 g eingestellt und das Gel weiter zusammengedrückt, bis eine Last von 50 g am Stempel angelegt war. Der Abstand (H_1) (cm), wenn sich die Form des Gels sofort änderte, wurde unter Verwendung eines angeschlossenen automatischen Analysators gemessen. Die Hooke-Elastizität (E_0) wurde aus der nachstehend erwähnten Formel berechnet: der Wert war die Gelelastizität.

$$\text{Gelelastizität } (E_0) = P_0/H_1/H_0 \text{ (Dyn/cm}^2\text{)} = [(P_0/H_1/H_0) \times (1/10)] (N/m^2)$$

$$P_0 \text{ (Spannung)} = F \times 980/S \text{ (Dyn/cm}^2\text{)} = [(F \times 980/S) \times (1/10)] (N/m^2)$$

$$F \text{ (Last)} (g) = 50$$

$$S \text{ (Schnittfläche)} (cm^2) = V/(H_0 - H_1)$$

$$V \text{ (Volumen der Probe)} (cm^3) = \text{Probengewicht (g)} / \text{relative Dichte (g/cm}^3\text{)} (1,15)$$

5 g des auf dem Sieb verbliebenen Hydrogels wurden in eine 6 × 8 cm Polyethylenhülle mit einem Verschuß gegeben, 10 Stunden lang auf 90°C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. 0,2 g des erhitzten Hydrogels wurden herausgenommen und die Gelelastizität mit einem ähnlichen Verfahren, wie vorstehend erwähnt, gemessen, gefolgt von Berechnen der Stabilität des erhitzten Gels aus der nachstehend erwähnten Formel.

$$\text{Formel: Stabilität des erhitzten Gels (\%)} = (\text{Gelelastizität nach Erhitzen} / \text{Gelelastizität vor Erhitzen}) \times 100$$

(4) Gelstabilität nach Bestrahlen mit Licht:

1,0 g wasserabsorbierendes Harz und 49,0 g entionisiertes Wasser wurden in einen 100 ml Becher gegeben, um ein Hydrogel herzustellen, das die fünfzigfache Menge Wasser enthält.

0,2 g dieses Hydrogels wurden herausgenommen und die Gelelastizität vor Bestrahlung mit Licht unter Verwendung eines Fließmeßgeräts unter folgenden Bedingungen gemessen. Der Wert war die Gelelastizität

$$\text{Gelelastizität (E}_0\text{)} = P_0/H_1/H_0 \text{ (Dyn/cm}^2\text{)} = [(P_0/H_1/H_0) \times (1/10)] \text{ (N/m}^2\text{)}$$

$$P_0 \text{ (Spannung)} = F \times 980/S \text{ (Dyn/cm}^2\text{)} = [(F \times 980/S) \times (1/10)] \text{ (N/m}^2\text{)}$$

$$F \text{ (Last)} \text{ (g)} = 50$$

$$S \text{ (Schnittfläche)} \text{ (cm}^2\text{)} = V/(H_0 - H_1)$$

$$V \text{ (Volumen der Probe)} \text{ (cm}^3\text{)} = \text{Probengewicht (g)/relative Dichte (g/cm}^3\text{)} (1,0)$$

10 g des die fünfzigfache Menge Wasser enthaltenden Hydrogels wurden in eine 6 × 8 cm Polyethylentüte mit einem Verschuß gegeben und mit Xenonlicht aus einem Abstand von 15 cm bestrahlt. Die Bestrahlung wurde bei einer Temperatur von 40°C 10 Stunden lang unter Verwendung eines Hochenergie-Xenon-Witterungsmeßgeräts [SUGA SHIKENKI Ind.] durchgeführt.

Nach der Bestrahlung wurde das Hydrogel auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurden 0,2 g des bestrahlten Hydrogels herausgenommen und die Gelelastizität unter Verwendung eines Fließmeßgeräts mit einem ähnlichen Verfahren zu dem vorstehend erwähnten gemessen, gefolgt von Berechnen der Gelstabilität bei Bestrahlen mit Licht mit der nachstehend erwähnten Formel.

$$\text{Formel: Gelstabilität zum Zeitpunkt des Bestrahleins mit Licht (\%)} = (\text{Gelelastizität nach Bestrahlung/Gelelastizität vor Bestrahlung}) \times 100$$

Beispiel 1

260 g (80 mol-%) handelsübliches 2-Hydroxyethylacrylat (der Gehalt an Di(meth)acrylatmonomer beträgt 0,15%, Produkt von OSAKA YUKI-KAGAKU Ind.), 40 g (20 mol-%) Acrylsäure, 44 g 48%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid und 656 g Wasser wurden in einen Einliterbecher gegeben und auf 10°C abgekühlt.

Diese Lösung wurde in einen Polymerisationsbehälter gegeben, der adiabatische Polymerisation ermöglicht. Unter Einleiten von Stickstoffgas wurde die Menge an in der Lösung gelöstem Sauerstoff auf 0,1 ppm vermindert. Dann wurden 0,007 g 35%iger wäßriger Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,0025 g L-Ascorbinsäure und 0,125 g 4,4'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben.

Nach etwa 30 Minuten wurde ein Beginn der Polymerisation beobachtet. Nach etwa 2 Stunden erreichte die Lösung die Spitztemperatur 66°C. Nach 5 Stunden Reifen bei der Temperatur war die Polymerisation vollständig. Das erhaltene Polymer wies ein Hydrogel auf.

Das erhaltene Hydrogel wurde mit einem Fleischwolf pulverisiert. Dann wurde das pulverisierte Hydrogel durch Zugabe und Kneten in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid neutralisiert. Das neutralisierte Hydrogel wurde eine Stunde bei 120°C unter Verwendung eines Bandrockners (Luftdurchdringungstrockner, Produkt von INOUE KINZOKU Ind.) getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wobei ein absorbierendes Harz (1) mit einer Teilchengröße von 50–500 µm erhalten wurde. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

260 g (80 mol-%) handelsübliches 2-Hydroxyethylacrylat [der Gehalt an Di(meth)acrylatmonomer beträgt 0,15%, Produkt von OSAKA YUKI-KAGAKU Ind.], 700 g Wasser und 50 g Toluol wurden in einen Einliter-Scheidetrichter gegeben. Die Wasserschicht wurden durch Extrahieren des Di(meth)acrylatmonomers in die Toluolschicht getrennt und dann eine wäßrige Lösung von 2-Hydroxyethylacrylat durch Entfernen des Di(meth)acrylatmonomers erhalten.

960 g dieser wäßrigen Lösung von 2-Hydroxyethylacrylat, 40 g Acrylsäure und 0,05 g Pentaerythrittriallyl-ether [Produkt von DAISO Co. Ltd.] als Vernetzungsmittel wurden in einen Einliterbecher gegeben und auf 10°C abgekühlt.

Diese Lösung wurde in einen Polymerisationsbehälter gegeben, der adiabatische Polymerisation ermöglicht. Unter Einleiten von Stickstoffgas wurde die Menge an in der Lösung gelöstem Sauerstoff auf 0,1 ppm vermindert. Dann wurden 0,007 g 35%ige wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,0025 g L-Ascorbinsäure und 0,125 g 4,4'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben.

Nach etwa 30 Minuten wurde ein Beginn der Polymerisation beobachtet. Nach etwa 2 Stunden erreichte die Lösung die Spitztemperatur 66°C. Nach 5 Stunden Reifen bei der Temperatur war die Polymerisation vollständig.

Das erhaltene Polymer war in Hydrogelform. Das erhaltene Hydrogel wurde mit einem Fleischwolf pulverisiert. Dann wurde das pulverisierte Hydrogel durch Zugabe und Kneten in Gegenwart von 44 g 48%iger wäßriger Lösung von Natriumhydroxid neutralisiert. Das neutralisierte Hydrogel wurde eine Stunde bei 120°C unter Verwendung eines Bandrockners (Luftdurchdringungstrockner, Produkt von INOUE KINZOKU Ind.) getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wobei ein absorbierendes Harz (2) mit einer Teilchengröße von 50 bis 500 µm erhalten wurde. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3

243,6 g (70 mol-%) handelsübliches 2-Hydroxyethylacrylat (der Gehalt an Di(meth)acrylatmonomer beträgt 0,05%, Produkt von OSAKA YUKI-KAGAKU Ind.), 60,5 g (28 mol-%) Acrylsäure, 10,7 g Sulfoethylacrylat, 0,03 g Glycerindiallyl-ether (Produkt von DAISO Co., Ltd.) und 685 g Wasser wurden in einen Einliterbecher gegeben und auf 10°C abgekühlt.

Diese Lösung wurde in einen Polymerisationsbehälter gegeben, der adiabatische Polymerisation ermöglicht.

Unter Einleiten von Stickstoffgas wurde die Menge an in der Lösung gelöstem Sauerstoff auf 0,1 ppm vermindert. Dann wurden 0,07 g 35%ige wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,025 g L-Ascorbinsäure und 0,15 g Kaliumpersulfat zugegeben. Der Stickstoffstrom wurde fortgesetzt, bis die Viskosität der Monomerlösung anstieg.

Nach etwa 60 Minuten wurde ein Beginn der Polymerisation beobachtet. Nach etwa 6 Stunden erreichte die Lösung die Spitztemperatur 73°C und die Polymerisation war vollständig. Das erhaltene Polymer war in Hydrogelform. Das erhaltene Hydrogel wurde mit einem Fleischwolf pulverisiert. Dann wurde das pulverisierte Hydrogel durch Zugabe und Kneten in Gegenwart von 66 g 48%iger wäßriger Lösung von Natriumhydroxid neutralisiert. Das neutralisierte Hydrogel wurde fünf Minuten bei 130°C unter Verwendung eines Trommelrockners getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wobei ein absorbierendes Harz (3) mit einer Teilchengröße von 50 bis 500 µm erhalten wurde. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4

240 g handelsübliches Monoacrylat von Polyethylenglycol (Polymerisationsgrad: 6 bis 8), 60 g Acrylsäure, 66 g 48%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid und 656 g Wasser wurden in einen Einliterbecher gegeben und auf 10°C abgekühlt.

Diese Lösung wurde in einen Polymerisationsbehälter gegeben, der adiabatische Polymerisation ermöglicht. Unter Einleiten von Stickstoffgas wurde die Menge an in der Lösung gelöstem Sauerstoff auf 0,1 ppm vermindert. Dann wurden 0,007 g 35%ige wäßrige Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,0025 g L-Ascorbinsäure und 0,125 g 4,4'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid zugegeben.

Nach etwa 30 Minuten wurde ein Beginn der Polymerisation beobachtet. Nach etwa 2 Stunden erreichte die Lösung die Spitztemperatur 66°C. Nach 5 Stunden Reifen bei der Temperatur war die Polymerisation vollständig. Das erhaltene Polymer wies ein Hydrogel auf.

Das erhaltene Hydrogel wurde mit einem Fleischwolf pulverisiert. Dann wurde das pulverisierte Hydrogel durch Zugabe und Kneten in Gegenwart wäßriger Lösung von Natriumhydroxid neutralisiert. Das neutralisierte Hydrogel wurde eine Stunde bei 120°C unter Verwendung eines Bandrockners (Luftdurchdringungstrockner, Produkt von INOUE KINZOKU Ind.) getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde pulverisiert, wobei ein absorbierendes Harz (4) mit einer Teilchengröße von 50 bis 500 µm erhalten wurde. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Handelsübliches "SANWET IM-5000D" [wasserabsorbierendes Harz des Acrylsäure/Natriumacrylat-Typs, Produkt von Sanyo Chemical Industries, Ltd.] wurde als Vergleichsharz (1) verwendet. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

172,8 g (0,80 mol) Natriumsalz von Sulfoethylacrylat, 3,6 g (0,05 mol) Acrylsäure, 14,1 g (0,15 mol) Natriumacrylat, 0,154 g (0,001 mol) N,N'-Methylenbisacrylamid und 260 g Wasser wurden in einen 500 ml Scheidetrichter gegeben. Die Lösung wurde gerührt, um sie homogen zu lösen. Nach Ersetzen der Innenatmosphäre durch Stickstoff wurde die Lösung mit einem heißen Wasserbad auf 40°C erwärmt. 1,0 g 10%ige wäßrige Lösung von Ammoniumpersulfat und 5 g 1%ige wäßrige Lösung von L-Ascorbinsäure wurden zugegeben. Dann wurde das Rühren abgebrochen und der Inhalt polymerisiert.

Nach Beginn der Polymerisation wurde eine Wärmeentwicklung beobachtet. Nach 40 Minuten betrug die Temperatur 68°C. Nach Beobachten einer Temperaturabnahme der Polymerisation wurde sie weiter eine Stunde durch Erhöhen der Temperatur eines heißen Wasserbads auf 90°C erhitzt.

Das Hydrogel des wasserabsorbierenden Harzes wurde pulverisiert. Dann wurde das pulverisierte Hydrogel unter Verwendung eines Luftzirkulationstrockners 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 150°C getrocknet und das getrocknete Produkt pulverisiert, wobei das wasserabsorbierende Vergleichsharz (2) erhalten wurde. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

3 g teilweise verseifter Poly(vinylalkohol) als Dispersionsstabilisator und 300 ml Wasser wurden in einen Einliter-Scheidetrichter gegeben. Dann wurden 60 g Essigsäurevinylester, 40 g Methylacrylat, 0,1 g Divinylbenzol als Vernetzungsmittel und 0,5 g Benzoylperoxid als Polymerisationsinitiator zur wäßrigen Lösung gegeben und zum Dispergieren gerührt.

Durch Einleiten von Stickstoffgas wurde der gelöste Sauerstoff ersetzt. Dann wurde die Lösung mit einem heißen Wasserbad auf 65°C erhitzt und die Suspensionspolymerisation für etwa sechs Stunden durchgeführt, wobei das vernetzte Copolymer erhalten wurde.

10 g des erhaltenen vernetzten Copolymers wurden in 300 ml Methanol dispergiert und 70 ml wäßrige Lösung von Natriumhydroxid mit 5 M (molare Konzentration) zugegeben und fünf Stunden bei einer Temperatur von 60°C verseift.

Nach Verseifen wurde das verseifte Copolymer mit Methanol gewaschen und wiederholt filtriert. Freies Natriumhydroxid und Natriumacetat, das ein Nebenprodukt der Verseifung war, wurden entfernt. Durch Trock-

nen unter vermindertem Druck wurde das wasserabsorbierende Vergleichsharz (3) erhalten. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 4

31,0 g 80%ige wäßrige Lösung von Acrylsäure wurden in einen zylindrisch runden Vierhalskolben mit einem Rührer, einem Kühler des Umlauftyps, Tropftrichter und Glas-Stickstoffeinleitungsrohr gegeben und von außen gekühlt, während 95,5 g 13,0%ige wäßrige Lösung von Natriumhydroxid zugetropft wurden, um 90 mol-% Acrylsäure zu neutralisieren.

Dann wurden 293,9 g 25 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Acrylamid und 0,02 g N,N'-Methylenbisacrylamid zugegeben und das Gemisch gerührt, um es homogen zu lösen.

0,1 g Ammoniumpersulfat und 0,025 g Natriumhydrogensulfit wurden zugegeben und gelöst, gefolgt von Entlüften durch Einleiten von Stickstoff für 30 Minuten.

Dann wurde die vorstehende gemischte Lösung mit einem heißen Wasserbad auf 50°C erhitzt und dann durch die Wärme der gemischten Lösung selbst auf 90°C erhitzt. Dann war die Polymerisation nach Lagerung für eine Stunde bei 90°C vollständig. Das Polymer wurde zerstoßen, getrocknet und pulverisiert, wobei ein wasserabsorbierendes Vergleichsharz (4) erhalten wurde. Die untersuchten Ergebnisse der Qualität des Produkts sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Adsorptions- vermögen von künstlichem Meerwasser (g/g)	wäßrige Lösung von 10 Gew.-%igem Calciumchlorid			Gelstabilität nach Bestrahlen mit Licht
		Absorptions- vermögen(g/g)	Gelelastizität (N/m ²)	Gelstabilität nach Erhitzen (%)	
Beispiel 1	28	22	6000	35	80
Beispiel 2	27	17	13500	95	85
Beispiel 3	24	16	10800	95	86
Beispiel 4	26	18	12800	94	81
Vergleichs- beispiel 1	8	1	800	35	0
Vergleichs- beispiel 2	28	13	2300	11	0
Vergleichs- beispiel 3	21	10	2600	90	75
Vergleichs- beispiel 4	26	16	3600	21 (Ammoniakgeruch wurde emittiert)	0

Folgende Punkte sind aus Tabelle 1 zu erkennen.

- (1) Die aus den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen wasserabsorbierenden Harze (1) bis (3) sind besser als die aus den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen wasserabsorbierenden Vergleichsharze in bezug auf das Absorptionsvermögen einer wäßrigen Lösung von Calciumchlorid mit einer Konzentration von 10 Gew.-% und von künstlichem Meerwasser und die Gelelastizität einer 10 Gew.-%igen Lösung von Calciumchlorid.
- (2) Die aus den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen wasserabsorbierenden Harze (1) bis (3) sind viel besser als die aus den Vergleichsbeispielen 1, 2 und 4 erhaltenen wasserabsorbierenden Vergleichsharze (1), (2) und (4) in bezug auf die Gelstabilität nach Erhitzen und die Gelstabilität nach Bestrahlen mit Licht.
- (3) Im Unterschied zu dem aus Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen wasserabsorbierenden Vergleichsharz (4) emittieren die aus den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen wasserabsorbierenden Harze (1) bis (4) keinen Ammoniakgeruch, sogar wenn sie unter alkalischen Bedingungen bei hoher Temperatur gelagert werden.

Die Wirkung des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden oder wasserzurückhaltenden Materials wird wie folgt erklärt.

- (1) Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material umfaßt das wasserabsorbierende Harz (A). Das wasserabsorbierende Harz (A) unterliegt nicht leicht dem Einfluß von Salzen und das Absorptionsvermögen verschlechtert sich nicht, sogar wenn die Ionenkonzentration der Salzlösung erhöht wird, da es hauptsächlich aus hydroxylgruppenhaltigem wasserlöslichen Mono(meth)acrylat besteht, das eine hydrophile nichtionische Verbindung ist.
- (2) Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material enthält eine große

Zahl an Hydroxylgruppen. Die Hydroxylgruppen fangen Radikale ab. Daher verschlechtert sich das Gel kaum, sogar wenn es unter Bedingungen gelagert werden, bei denen Radikale erzeugt werden, zum Beispiel wenn das Gel Licht ausgesetzt oder erhitzt wird. So weist das Gel ausgezeichnete Stabilität auf.

(3) Wenn das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material die Alkalihydrolyse-Vernetzungsstruktur als Hauptstruktur aufweist, verschlechtert sich das Gel nicht und zeigt ausgezeichnete Stabilität, wenn es bei hoher Temperatur unter basischen Bedingungen gelagert wird.

(4) Die vorliegende Erfindung kann ein billiges salzbeständiges wasserabsorbierendes Harz bereitstellen, das hauptsächlich aus einem Monomer besteht, dessen Marktpreis nicht unangemessen hoch ist und dessen Herstellungsverfahren einfach ist.

(5) Das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material weist ausgezeichnetes Absorptionsvermögen von wäßrigen Lösungen mit hohem Gehalt an Calciumionen, zum Beispiel Zementaufschlammung oder dgl., auf. Folglich wird, wenn das wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material zur Zementaufschlammung gegeben wird, die Eigenschaft der Beibehaltung der Form eines Formkörpers aus Zementaufschlammung wegen der Viskositätserhöhung der Zementaufschlammung verbessert. Außerdem ist die Gelelastizität hoch, so daß sogar wenn ein Druck an die Zementaufschlammung mit z. B. einem Extruder angelegt wird, das Hydrogel den Wasserbestandteil nicht freisetzt und so ausgezeichnete wasserzurückhaltende Eigenschaft zeigt. Zusätzlich verschlechtert sich, wenn z. B. ein Zement unter basischen Bedingungen bei hoher Temperatur gereift wird, das Gel in der Zementaufschlammung kaum und die Form geht nicht leicht während des Reifens verloren.

Außerdem wird, wenn der Formkörper aus Zementaufschlammung ein getrocknetes gehärtetes Produkt ist, der Teil, in dem das wasserabsorbierende Harz vorhanden ist, zu geschlossenen Zellen (Schaum), so daß das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material Gewicht verlieren kann, während die Festigkeit des Zementprodukts aufrechterhalten wird.

(6) Wenn das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material in einen Kautschuk oder dgl. geknetet wird, um einen mit Wasser quellbaren Kautschuk herzustellen, weist es hohes Absorptionsvermögen einer stark konzentrierten Lösung von Salz auf. Folglich kann das wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material Meerwasser oder aus geformtem Zementmaterial ausschwitzendes Wasser absorbieren. Da die Gelelastizität nach Quellen mit Wasser hoch ist, quillt das Gel schnell, wobei die Elastizität des Kautschuks überwunden wird, und kann schnell eine Dichtung gegenüber Meerwasser und ausschwitzenden Wasser erreichen. Außerdem fällt, da das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material ausgezeichnete Verträglichkeit mit Kautschuk aufweist, das wasserabsorbierende Harz nicht leicht aus dem mit Wasser quellbaren Kautschuk aus. Zusätzlich ist das Gel sogar im Wasser enthaltenden Zustand sehr stabil, so daß, wenn einmal der mit Wasser quellbare Kautschuk quillt, es sich nicht leicht durch Verschlechterung des Gels wieder zusammenzieht, wobei es so gute Wasserdichteigenschaft zeigt.

(7) Da das Hydrogel des erfindungsgemäßen wasserabsorbierenden oder wasserzurückhaltenden Materials ausgezeichnet in der Stabilität gegenüber Licht ist, wenn es als Wasser zurückhaltende Substanz für Erde oder kaltes Isolationsmaterial verwendet wird, das der Bestrahlung durch Sonnenlicht ausgesetzt ist.

Wie vorstehend erwähnt, weist das erfindungsgemäße wasserabsorbierende oder wasserzurückhaltende Material verschiedene Anwendungen auf, zum Beispiel in Gemisch in der Zementaufschlammung, wasserzurückhaltendes Material für Pflanzen oder Erde, Koagulans für Hedoros (schlammiges Sediment), Wasserdichtungsmaterial oder Füllmaterial für Bauten, Wasserdichtungsmaterial für elektrisches Kabel oder optisches Faserkabel und kalte Isolierung.

Patentansprüche

1. Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material, umfassend ein wasserabsorbierendes Harz (A), abgeleitet von Monomereinheiten, umfassend 40 bis 99 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen wasserlöslichen Mono-(meth)acrylats (a) und 1 bis 60 Gew.-% mindestens eines Monomers, ausgewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäurealkalimetallacrylat und Alkalimetallmethacrylat (b), 0,00001 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eines Vernetzungsmittels (c) und gegebenenfalls nicht mehr als 10 Gew.-% eines anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomers (d).
2. Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material nach Anspruch 1, in dem das hydroxylgruppenhaltige wasserlösliche Mono(meth)acrylat (A) ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat mit 2–3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest ist.
3. Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material nach Anspruch 1 oder 2, in dem der Neutralisationsgrad der Monomereinheit (b) im wasserabsorbierenden Harz (A) im Bereich von 60 bis 100% liegt.
4. Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem das wasserabsorbierende Harz (A) eine hydrolysebeständige Vernetzungsstruktur aufweist.
5. Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material nach Anspruch 4, in dem das Vernetzungsmittel eine Polyallyletherverbindung ist.
6. Wasserabsorbierendes oder wasserzurückhaltendes Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in dem das Absorptionsvermögen des wasserabsorbierenden Harzes einer wäßrigen Lösung von Calciumchlorid mit einer Konzentration von 10 Gew.-% nicht weniger als 10 g/g und die Gelelastizität des wasserabsorbierenden Harzes (A) nicht weniger als 5000 N/m² beträgt.
7. Verwendung eines wasserabsorbierenden oder wasserzurückhaltenden Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Absorbieren oder Zurückhalten von wäßriger Flüssigkeit, insbesondere Wasser, einer

Körperflüssigkeit, Meerwasser oder anderen Salzwassers, oder einer mehrwertige Metallionen enthalten-
den wäßrigen Lösung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65